

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-294790

(43)Date of publication of application : 23.10.2001

(51)Int.Cl. C09D 11/00
 B41J 2/01
 B41M 5/00
 C09B 1/503
 C09B 1/54
 C09B 1/60
 C09B 67/46
 C09D 17/00

(21)Application number : 2001-022596

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 31.01.2001

(72)Inventor : KOUGO OSAMU
 MATSUZAKI YORIAKI
 OKUMA TADASHI
 OI TATSU

(30)Priority

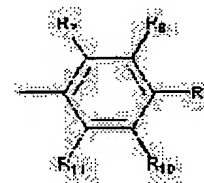
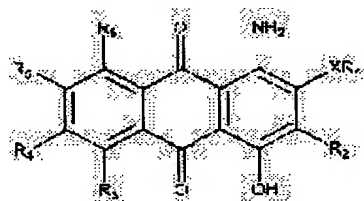
Priority number : 2000033319 Priority date : 10.02.2000 Priority country : JP

(54) AQUEOUS INK FOR INK-JET RECORDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aqueous ink for ink-jet recording that exhibits properties excellent in light fastness and storage stability by using a coloring material excellent especially in water resistance and further excellent in light fastness and compatibility with a resin as a coloring material for ink-jet recording, especially an excellent aqueous ink as an ink for ink-jet recording system that can form a high grade image free from bleeding and can give a recorded image having characteristics excellent in water resistance.

SOLUTION: The aqueous ink for ink-jet recording comprises at least a water-insoluble coloring material, water and a resin as its main components and is in the form of an emulsion, wherein the coloring material is one represented at least by formula I in which especially X is an oxygen atom and R1 is represented by formula II in which R8 is -NR12R13.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-294790

(P2001-294790A)

(43) 公開日 平成13年10月23日 (2001.10.23)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 9 D 11/00
B 4 1 J 2/01
B 4 1 M 5/00
C 0 9 B 1/503
1/54

C 0 9 D 11/00
B 4 1 M 5/00
C 0 9 B 1/503
1/54
1/60

E

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-22596(P2001-22596)

(22) 出願日 平成13年1月31日(2001.1.31)

(31) 優先権主張番号 特願2000-33319(P2000-33319)

(32) 優先日 平成12年2月10日(2000.2.10)

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 高後 修

千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内

(72) 発明者 松▲崎▼▲頼▼明

千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学株式会社内

(74) 代理人 100076613

弁理士 苗村 新一 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用水系インク

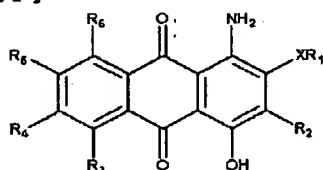
(57) 【要約】

【課題】 インクジェット記録用色素として、特に耐水性に優れ、更に耐光性、樹脂との相溶性にも優れた色素を用いて耐光性、保存安定性に優れた性能を示すインクジェット記録用水系インクを提供することであり、特にインクジェット記録方式のインクとして高品位で滲みのない画像形成が可能で、記録画像も耐水性に優れた特性を有する、優れた水系インクを提供することである。

【解決手段】 少なくとも水に不溶の色素、水、樹脂を主成分としエマルションを形成しているインクジェット記録用水系インクにおいて、色素が少なくとも一般式

(1)

【化1】

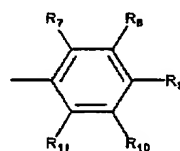


(1)

で表され、とくにXが酸素原子であり、R₁が一般式

(2)

【化2】



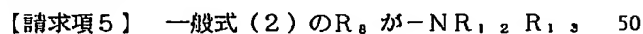
(2)

で表され、さらにR₉が-NR₁₂R₁₃である色素であることを特徴とするインクジェット記録用水系インクが開示されている。

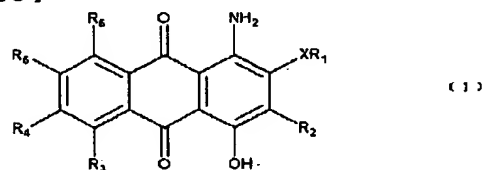
【化1】



【化2】



【1比3】



【0003】特に、通常使用されている水系インクの場合、水溶性染料を使用しているために、記録画像に水が掛かった場合、染料が溶出し、記録画像が滲んだり、消失してしまうなど耐水性に大きな問題がある。従って、

現在、耐水性向上に注力した様々な検討がなされている。例えば、顔料または油溶性染料を色素として用いるインクや、水溶性染料を用いた水性インクに有機溶剤や樹脂等を添加する方法等の検討がされている。しかし、顔料を用いた場合には、分散安定性が悪く保存安定性が不良であったり、ノズルの目詰まりを引き起こす等の問題があった。油溶性染料を用いた場合には有機溶剤を用いているため、臭気等の環境衛生等に問題があったり、インクの滲みが大きく画像品位の低下を招くなどの問題があった。また、添加剤を加えたインクの場合でも、保存安定性が不良であったり、ノズルの目詰まり、あるいはインクが高粘度化しインクの飛翔が悪い等の問題もあった。

【0004】最近では、特開平6-340835号公報等に、染料または顔料によって着色されたポリエステル樹脂を分散質とする水系分散体を用いるインクが記載されている。しかしながら、顔料については、依然として前記の問題が残されており、染料についても樹脂との相溶性が悪いため、インク中に析出物が現れ、保存安定性が不良となり、ノズルの目詰まりを引き起こす等の問題を依然として抱えている。以上のように、特にインクジェット記録方式に用いられるインクの諸特性は、色素固有の特性に影響されるところが大きく、前記の諸要求特性を満たす色素の創出が極めて重要である。

【0005】

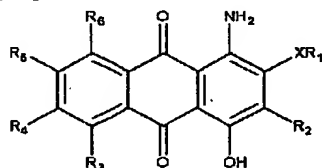
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、有機溶媒への溶解性が高く、耐水性に優れ、さらに耐光性、樹脂との相溶性に優れた色素、ならびにこれを用いた、耐水性、耐光性、かつ保存安定性に優れたインクジェット記録方式に最適のマゼンタ色系のインクジェット記録用水系インクを提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、一般式(1)で表される化合物が、上記目的に適う色素であることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、次の通りである。

①水に不溶の色素、水および樹脂を少なくとも主成分とし、エマルションを形成しているインクジェット記録用水系インクにおいて、一般式(1)

【化4】



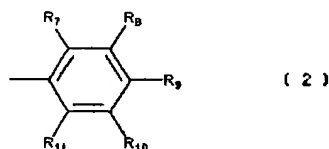
(1)

〔式中、R₁は置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラルキル基、またはアルコキシカルボニルアルキル基を

表し、Xは酸素原子または硫黄原子を表し、R₂～R₆はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、または置換されていてもよいアルコキシ基を表す。〕で表されるアントラキノン化合物から選ばれる少なくとも一種のマゼンタ色系色素を含有することを特徴とするインクジェット記録用水系インク。

②①記載の一般式(1)において、R₁が下記一般式(2)

【化5】



(2)

〔式中、R₇～R₁₁はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、アシル基、-NR₁₂、R₁₃（ただし、R₁₂、R₁₃はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、またはアシル基を表す）、または-YR₁₄（ただし、R₁₄は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、アシル基、またはアルコキシカルボニルアルキル基を表し、Yは酸素原子または硫黄原子を表す）を表す。〕で表される置換されていてもよいアリール基であり、Xが酸素原子である①記載のインクジェット記録用水系インク。

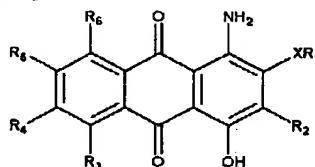
③一般式(2)のR₇～R₁₁のうち少なくとも一つは、-NR₁₂、R₁₃である②記載のインクジェット記録用水系インク。

④③におけるR₁₂およびR₁₃が、水素原子、または置換されていてもよいアルキル基である③記載のインクジェット記録用水系インク。

⑤一般式(2)のR₉が-NR₁₂、R₁₃であり、かつ、R₁₂およびR₁₃が、いずれも総炭素数4以上のアルキル基である④記載のインクジェット記録用水系インク。

⑥一般式(1)

【化6】



(1)

〔式中、R₁は置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラルキル基、またはアルコキシカルボニルアルキル基を表し、Xは酸素原子または硫黄原子を表し、R₂～R₆はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、または置換されていてもよいアルコキシ基を表す。〕で表されるアントラキノン化合物から選ばれる

少なくとも一種のマゼンタ系色素で着色された樹脂微粒子。⑦⑧記載の着色された樹脂微粒子を水媒体中に分散してなる分散体。

【0007】本発明は、少なくとも、水に不溶の色素、水および樹脂を主成分としエマルジョンを形成しているインクジェット記録用水系インクに関し、

① 水に不溶の色素が前記一般式(1)で表されるアントラキノン化合物から選ばれる少なくとも一種のマゼンタ系色素であり、

② 一般式(1)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の色素で着色された樹脂微粒子であり、

③ この樹脂微粒子を水媒体に分散させた分散体であり、さらに

④ この樹脂微粒子を乳化分散させたエマルジョンであるインクジェット記録用水系インクである。

本発明に係る色素、即ち、本発明のインクジェット記録用水系インクに好ましく用いられる色素は、前記一般式(1)で表されるアントラキノン化合物から選ばれるマゼンタ系色素[以下、インクジェット記録用色素ともいう]である。

【0008】前記一般式(1)で表されるアントラキノン化合物において、 R_1 は置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラルキル基、またはアルコキシカルボニルアルキル基を表し、 X は酸素原子または硫黄原子を表し、 $R_2 \sim R_7$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、または置換されていてもよいアルコキシ基を表す。 R_1 が置換されていてもよいアリール基である前記一般式(2)において、 $R_7 \sim R_{11}$ はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、アシル基、 $-NR_{12}R_{13}$ 。(ただし、 R_{12} 、 R_{13} はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、またはアシル基を表す)、または $-YR_{14}$ 。(ただし、 R_{14} は、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、アシル基、またはアルコキシカルボニルアルキル基を表す)を表わす。

【0009】一般式(1)および一般式(2)の $R_1 \sim R_{14}$ において、置換されていてもよいアルキル基とは、無置換アルキル基または置換アルキル基を表す。無置換アルキル基とは、炭素数1以上、好ましくは炭素数1~20の直鎖、分岐または環状のアルキル基である。具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、 sec -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、 $tert$ -ペンチル基、 sec -ペンチル基、シクロペンチル基、 n -ヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、1,1-ジメチルブチル基、1,2-ジメチルブチル基、1,3-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、1,1,2-トリメチル

チルプロピル基、1,2,2-トリメチルプロピル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、シクロヘキシル基、メチルシクロペンチル基、 n -ヘプチル基、1-メチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、1,1-ジメチルペンチル基、1,2-ジメチルペンチル基、1,3-ジメチルペンチル基、1,4-ジメチルペンチル基、2,2-ジメチルペンチル基、2,3-ジメチルペンチル基、2,4-ジメチルペンチル基、3,3-ジメチルペンチル基、3,4-ジメチルペンチル基、1-エチルペンチル基、2-エチルペンチル基、3-エチルペンチル基、1,1,2-トリメチルブチル基、1,1,3-トリメチルブチル基、1,2,3-トリメチルブチル基、1,2,2-トリメチルブチル基、1,3,3-トリメチルブチル基、2,3,3-トリメチルブチル基、1,1,3,3-テトラメチルブチル基、1-エチル-1-メチルブチル基、1-エチル-2-メチルブチル基、1-エチル-3-メチルブチル基、2-エチル-1-メチルブチル基、2-エチル-3-メチルブチル基、1- n -プロピルブチル基、1-イソプロピルブチル基、1-イソプロピル-2-メチルプロピル基、メチルシクロヘキシル基、

【0010】 n -オクチル基、1-メチルヘプチル基、2-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、4-メチルヘプチル基、5-メチルヘプチル基、6-メチルヘプチル基、1,1-ジメチルヘキシル基、1,2-ジメチルヘキシル基、1,3-ジメチルヘキシル基、1,4-ジメチルヘキシル基、1,5-ジメチルヘキシル基、2,2-ジメチルヘキシル基、2,3-ジメチルヘキシル基、2,4-ジメチルヘキシル基、2,5-ジメチルヘキシル基、3,3-ジメチルヘキシル基、3,4-ジメチルヘキシル基、3,5-ジメチルヘキシル基、4,4-ジメチルヘキシル基、4,5-ジメチルヘキシル基、1-エチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、4-エチルヘキシル基、1- n -プロピルペンチル基、2- n -プロピルペンチル基、1-イソプロピルペンチル基、2-イソプロピルペンチル基、1-エチル-1-メチルペンチル基、1-エチル-2-メチルペンチル基、1-エチル-3-メチルペンチル基、1-エチル-4-メチルペンチル基、2-エチル-1-メチルペンチル基、2-エチル-2-メチルペンチル基、2-エチル-3-メチルペンチル基、2-エチル-4-メチルペンチル基、3-エチル-1-メチルペンチル基、3-エチル-2-メチルペンチル基、3-エチル-3-メチルペンチル基、3-エチル-4-メチルペンチル基、1,1,2-トリメチルペンチル基、1,1,3-トリメチルペンチル基、1,1,4-トリメチルペンチル基、1,2,2-トリメチルペンチル基、1,2,3-トリメチルペンチル基、1,2,4-トリ

メチルベンチル基、1, 3, 4-トリメチルベンチル基、2, 2, 3-トリメチルベンチル基、2, 2, 4-トリメチルベンチル基、2, 3, 4-トリメチルベンチル基、1, 3, 3-トリメチルベンチル基、2, 3, 3-トリメチルベンチル基、3, 3, 4-トリメチルベンチル基、1, 4, 4-トリメチルベンチル基、2, 4, 4-トリメチルベンチル基、3, 4, 4-トリメチルベンチル基、

【0011】1-n-ブチルブチル基、1-イソブチルブチル基、1-sec-ブチルブチル基、1-tert-ブチルブチル基、2-tert-ブチルブチル基、1-n-プロピル-1-メチルブチル基、1-n-プロピル-2-メチルブチル基、1-n-プロピル-3-メチルブチル基、1-イソプロピル-1-メチルブチル基、1-イソプロピル-2-メチルブチル基、1-イソプロピル-3-メチルブチル基、1, 1-ジエチルブチル基、1, 2-ジエチルブチル基、1-エチル-1, 2-ジメチルブチル基、1-エチル-1, 3-ジメチルブチル基、1-エチル-2, 3-ジメチルブチル基、2-エチル-1, 1-ジメチルブチル基、2-エチル-1, 2-ジメチルブチル基、2-エチル-1, 3-ジメチルブチル基、2-エチル-2, 3-ジメチルブチル基、1, 2-ジメチルシクロヘキシル基、1, 3-ジメチルシクロヘキシル基、1, 4-ジメチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、n-ノニル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、n-ノナデシル基、n-イコシル基等が挙げられる。

【0012】置換アルキル基とは、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ブロモメチル基、ジブロモメチル基、トリブロモメチル基、フルオロエチル基、クロロエチル基、ブロモエチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、テトラクロロエチル基、ヘキサフルオロイソプロピル基等のハロゲン原子が置換した直鎖、分岐または環状のハロゲン化アルキル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペントキシメチル基、ヘキシルオキシメチル基、シクロヘキシルオキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペントキシエチル基、ヘキシルオキシエチル基、シクロヘキシルオキシエチル基、メトキシエトキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、ペントキシプロピル基、ヘキシルオキシプロピル基、シクロヘキシルオキシプロピル基、メトキシエトキシプロピル基、メトキシプロピル基等のアルコキシ基が置換した直鎖、分岐または環状のア

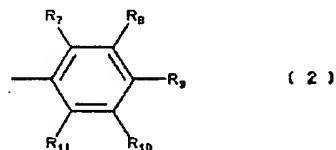
ルコキシアルキル基、

【0013】ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシメチルプロピル基、ヒドロキシシクロヘキシル基等のヒドロキシ基が置換した直鎖、分岐または環状のヒドロキシアルキル基、メチルチオメチル基、エチルチオメチル基、プロピルチオメチル基、ブチルチオメチル基、ペンチルチオメチル基、ヘキシルチオメチル基、シクロヘキシルチオメチル基、メチルチオエチル基、エチルチオエチル基、プロピルチオエチル基、ブチルチオエチル基、ペンチルチオエチル基、ヘキシルチオエチル基、シクロヘキシルチオエチル基、メトキシエチルチオエチル基、メチルチオプロピル基、エチルチオプロピル基、プロピルチオプロピル基、ブチルチオプロピル基、ペンチルチオプロピル基、ヘキシルチオプロピル基、シクロヘキシルチオプロピル基、メトキシエチルチオプロピル基等の直鎖、分岐または環状のアルキルチオ基が置換したアルキル基、N-メチルアミノメチル基、N, N-ジメチルアミノメチル基、N-エチルアミノメチル基、N, N-ジエチルアミノメチル基、N-プロピルアミノメチル基、N, N-ジプロピルアミノメチル基、N-メチル-N-エチルアミノメチル基、N-メチルアミノエチル基、N, N-ジメチルアミノエチル基、N-エチルアミノエチル基、N, N-ジエチルアミノエチル基、N-プロピルアミノエチル基、N, N-ジプロピルアミノエチル基、N-メチル-N-エチルアミノエチル基、N-メチルアミノプロピル基、N, N-ジメチルアミノプロピル基、N-エチルアミノプロピル基、N, N-ジエチルアミノプロピル基、N-プロピルアミノプロピル基、N, N-ジプロピルアミノプロピル基、N-エチル-N-ブチルアミノプロピル基等の炭素数2以上、好ましくは炭素数2~9の直鎖、分岐または環状のアルキルアミノ基またはジアルキルアミノ基が置換したアルキル基、等が挙げられる。置換されていてもよいアルコキシ基とは、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等、アルキル基が上記で例示した置換されていてもよいアルキル基であるアルコキシ基を指す。

【0014】置換されていてもよいアリール基とは、無置換のフェニル基、ナフチル基またはアントラキノン基、あるいはフェニル基、ナフチル基またはアントラキノン基を上記で例示した置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基および置換されていてもよいアルキルアミノ基から選ばれる少なくとも一種の置換基で置換したアリール基を表す。ここで、置換されていてもよいアルキルアミノ基とは、N-メチルアミノ基、N, N-ジメチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N, N-ジエチルアミノ基、N-n-プロピルアミノ基、N, N-ジ-n-プロピルアミノ基、N-メチル-N-エチルアミノ基、N, N-ジ-n-ブチルアミ

ノ基、N-n-ブチル-N-メチルアミノ基、N,N-ジ-n-ヘキシルアミノ基、N,N-ジ-2-エチルヘキシルアミノ基等、アミノ基の2個の水素原子が1個または2個、上記で例示した置換されていてもよいアルキル基で置換したアルキルアミノ基を表す。置換されていてもよいアラルキル基とは、ベンジル基、フェネチル基、メチルベンジル基、ナフチルエチル基、アントラキノイルエチル基等、アルキル基の水素原子を上記で例示した置換されていてもよいアリール基で置換したアラルキル基を指す。さらに、本発明の化合物において、R₁が置換されていてもよいアントラキノン基である一例としては、後述の色素No. 31の化合物のように二量化した形態が挙げられる。アルコキシカルボニルアルキル基とは、アルキル基の水素原子をアルコキシカルボニル基で置換した基を指す（ここで言うアルキル基は上述の置換されていてもよいアルキル基を、アルコキシは上述の置換されていてもよいアルコキシ基を指す）。一例として、メトキシカルボニルエチル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニルメチル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニルエチル基等が挙げられる。アシル基とは、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、イソバレル基等、カルボニル基に上述の置換されていてもよいアルキル基が結合した基を指す。特に、本発明のインクジェット記録用水系インクに好ましく用いられるアントラキノン化合物としては、一般式(1)において、X

が酸素原子であり、かつ、R₁が下記一般式(2)【化7】



で表されるものである。より好ましくは、上記の好ましい例のうち、R₇~R₁₁のうち少なくとも一つは、-NR₁₂R₁₃（ただし、R₁₂、R₁₃はそれぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、またはアシル基を表す）であるものである。更に好ましくは、上記のより好ましい例のうち、R₁₂およびR₁₃が水素原子または置換されていてもよいアルキル基であるものである。特に好ましくは、上記の更に好ましい例のうち、一般式(2)のR₉が-NR₁₂R₁₃であり、かつ、R₁₂およびR₁₃がいずれも総炭素数4以上のアルキル基であるものである。前記一般式(1)で表されるアントラキノン化合物の具体例を第1表に示すが、本発明のアントラキノン化合物は、第1表の化合物に限定されるものではない。

【0015】

【表1】

第 1 表

色素 No.	構造式	色素 No.	構造式
1		1 1.	
2		1 2	
3		1 3	
4		1 4	
5		1 5	
6		1 6	
7		1 7	
8		1 8	
9		1 9	
10		20	

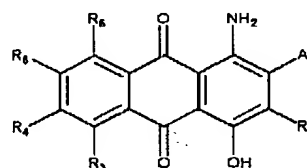
【表 2】

第1表 (つづき)

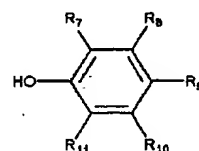
色素 No.	構造式	色素 No.	構造式
2 1		3 1	
2 2		3 2	
2 3		3 3	
2 4		3 4	
2 5		3 5	
2 6		3 6	
2 7		3 7	
2 8		3 8	
2 9		3 9	
3 0		4 0	

【0016】本発明で用いる一般式(1)で表される色素の製造方法は、特に限定されるものではない。2-ハロアントラキノン化合物とOH基またはNH₂基を有する有機化合物、例えば、置換基を有するフェノール類またはチオール類を反応させることにより製造する。より具体的には、一例を挙げると、下記式(3)で示される1-アミノ-2-ハロ-4-ヒドロキシアントラキノン

40



(3)



(4)

【0017】

【化8】

〔上式中、Aはハロゲン原子を表し、R₂～R₆およびR₁₀～R₁₄は一般式(1)の場合と同じ意味を表

50

す。]

【0018】この反応に用いられる一般式(3)で表される1-アミノ-2-ハロ-4-ヒドロキシアントラキノン化合物の例としては、1-アミノ-2-クロロ-4-ヒドロキシアントラキノン、1-アミノ-2-ブロモ-4-ヒドロキシアントラキノンが挙げられる。また、この反応に用いられる一般式(4)で表されるフェノール類がアミノ基を有するフェノール類の例としては、N, N-ジメチル-m-アミノフェノール、N, N-ジメチル-p-アミノフェノール、N, N-ジエチル-m-アミノフェノール、N, N-ジエチル-p-アミノフェノール、N, N-ジ-n-プロピル-m-アミノフェノール、N, N-ジ-n-プロピル-p-アミノフェノール、N, N-ジイソプロピル-m-アミノフェノール、N, N-ジイソプロピル-p-アミノフェノール、N, N-ジ-n-ブチル-m-アミノフェノール、N, N-ジ-n-ブチル-p-アミノフェノール、N, N-ジイソブチル-m-アミノフェノール、N, N-ジイソブチル-p-アミノフェノール、N, N-ジ-sec-ブチル-m-アミノフェノール、N, N-ジ-sec-ブチル-p-アミノフェノール、N, N-ジ-tert-ブチル-m-アミノフェノール、N, N-ジ-tert-ブチル-p-アミノフェノール等が挙げられる。

【0019】この反応に用いられる有機溶媒としては、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルフォラン等の極性溶媒類；トルエン、キシレン、ニトロベンゼン、ピコリン、キノリン等の芳香族系溶剤類等が挙げられる。溶剤の使用量は、2-ハロアントラキノン化合物1重量部に対して、1~100重量部、好ましくは2~20重量部である。

【0020】この反応に用いられるアミノフェノール類の使用量は、2-ハロアントラキノン化合物1モルに対して、0.1~10倍モル、好ましくは0.5~2倍モル、更に好ましくは0.8~1.5倍モルである。反応温度は、0~300℃、好ましくは50~200℃である。反応時間は、他の反応条件により一義的には決まらないが、0.1~24時間、好ましくは0.5~10時間である。

【0021】また、この反応は、炭酸水素カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム等の炭酸塩、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の苛性アルカリ等の脱酸剤存在下で促進される。反応後の後処理は、反応後に溶媒を留去するか、または反応液をアントラキノン化合物に対する貧溶媒に排出して析出物を濾別、または抽出することによって行われる。

【0022】本発明で用いる一般式(1)で表されるアントラキノン化合物(以下、色素と言う)は、各種インク、特にインクジェット記録方式用の色素として有用で

ある。該色素はそのままでも使用可能であるが、特にインクジェット記録方式用の色素として用いる場合、色素中に含まれる無機物等による記録装置の吐出ノズルの目詰まりを防止するために、例えば、イオン交換樹脂や限外濾過による脱塩処理や、その他の脱塩処理方法等により、またはカラムクロマトグラフィーにより精製を行ってもよい。

【0023】本発明のインクジェット記録用インクは、一般式(1)で表される色素、水、樹脂を主成分とするものであり、乳化工程において一般式(1)で表される色素により着色された樹脂微粒子が分散したエマルションの形態のインクである。また、本発明のインクジェット記録用インクには、必要に応じて、有機溶剤、添加剤等を配合していてもよい。一般式(1)で表される色素は、単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよく、またその他の構造の異なった色素を混合してもよい。

【0024】本発明のインクジェット記録用インクにおいて、着色樹脂微粒子を構成する樹脂としては、その表面にイオン性基を有するものであれば良く、例えば、ポリエステル系樹脂、ビニル重合体、スチレン系樹脂、スチレン-アクリル共重合体、ポリウレタン系樹脂等の様々な樹脂を用いることができる。

【0025】ポリエステル系樹脂としては、多価カルボン酸類と多価アルコール類から構成され、単独または2種類以上組み合わせで重合させた樹脂等が挙げられる。多価カルボン酸類としては、特に限定されるものではなく、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、5〔4-スルホフェノキシ〕イソフタル酸、スルホテレフタル酸、p-オキシ安息香酸、p-(ヒドロキシエトキシ)安息香酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等で示される芳香族多価カルボン酸、芳香族オキシカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸等が挙げられ、これらは金属塩、アンモニウム塩等としても使用できる多価アルコール類としては、特に限定されるものではなく、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、トリメ

チロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエルスリトール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、スピログリコール、トリシクロデカンジオール、トリシクロデカンジメタノール、メタキシレングリコール、オルトキシレングリコール、1, 4-フェニレングリコール、ビスフェノールA、ラクトン系ポリエステルポリオール類等で示される脂肪族多価アルコール類、脂環族多価アルコール類、芳香族多価アルコール類等が挙げられる。また、前記の多価カルボン酸類と多価アルコール類との単独または二種類以上組み合わせる重合させたポリエステル樹脂は、通常知られている末端封止可能な化合物を用いて、高分子鎖の末端の極性基を封止したものを使用することもできる。

【0026】ビニル重合体、スチレン系樹脂、スチレン-アクリル共重合体等の樹脂としては、特に限定されるものではなく、例えば、以下に挙げる重合性単量体から得られるものが挙げられる。この重合性単量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-クロルスチレン、ジビニルベンゼン等のビニル系芳香族炭化水素、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸*n*-ペンチル、アクリル酸イソペンチル、アクリル酸ネオペンチル、アクリル酸-3-(メチル)ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸*n*-ペンチル、メタクリル酸イソペンチル、メタクリル酸ネオペンチル、メタクリル酸3-(メチル)ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル等の(メタ)アクリル酸エステル系、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸、(メタ)アクリルアミド、N-置換マレインアミド、無水マレイン酸、(メタ)アクリロニトリル、ビニルケトン、酢酸ビニル、塩化ビニリデン等の単独または二種類以上組み合わせる重合させた樹脂等が挙げられる。

【0027】ポリウレタン系樹脂としては、イソシアネート類とイソシアネート類と反応し得る官能基を有する化合物から構成され、単独または二種類以上組み合わせ

て重合させた樹脂等が挙げられる。イソシアネート類としては、例えば、エチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、2, 2-ジメチルペンタンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ブテンジイソシアネート、1, 3-ブタジエン-1, 4-ジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカトリイソシアネート、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン、2, 5, 7-トリメチル-1, 8-ジイソシアナト-5-イソシアナトメチルオクタン、ビス(イソシアナトエチル)カーボネート、ビス(イソシアナトエチル)エーテル、1, 4-ブチレングリコールジプロピルエーテル- ω , ω' -ジイソシアネート、リジンジイソシアナトメチルエステル、リジントリイソシアネート、2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエート、2-イソシアナトプロピル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエート、キシリレンジイソシアナート、ビス(イソシアナトエチル)ベンゼン、ビス(イソシアナトプロピル)ベンゼン、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアナート、ビス(イソシアナトブチル)ベンゼン、ビス(イソシアナトメチル)ナフタレン、ビス(イソシアナトメチル)ジフェニルエーテル、ビス(イソシアナトエチル)フタレート、メシチレントリイソシアネート、2, 6-ジ(イソシアナトメチル)フラン等の脂肪族ポリイソシアネート、

【0028】イソホロンジイソシアネート、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルジメチルメタンジイソシアネート、2, 2-ジメチルジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ビス(4-イソシアナト-*n*-ブチリデン)ペンタエリスリトール、ダイマ酸ジイソシアネート、2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-5-イソシアナトメチル-ビスシクロ[2, 2, 1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-6-イソシアナトメチル-ビスシクロ[2, 2, 1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-5-イソシアナトメチル-ビスシクロ[2, 2, 1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-6-イソシアナトメチル-ビスシクロ[2, 2, 1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-6-イソシアナトメチル-ビスシクロ[2, 2, 1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-6-イソシアナトエチル-ビスシクロ

[2, 2, 1] -ヘブタン、2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-6-(2-イソシアナトエチル)-ビシクロ[2, 1, 1]-ヘブタン、2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-5-(2-イソシアナトエチル)-ビシクロ[2, 1, 1]-ヘブタン、2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-6-(2-イソシアナトエチル)-ビシクロ[2, 2, 1]-ヘブタン、ノルボルナンビス(イソシアナトメチル)等の脂環族ポリイソシアネート、

【0029】フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、エチルフェニレンジイソシアネート、イソプロピルフェニレンジイソシアネート、ジメチルフェニレンジイソシアネート、ジエチルフェニレンジイソシアネート、ジイソプロピルフェニレンジイソシアネート、トリメチルベンゼントリイソシアネート、ベンゼントリイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、メチルナフタレンジイソシアネート、ピフェニルジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ビベンジル-4, 4'-ジイソシアネート、ビス(イソシアナトフェニル)エチレン、3, 3'-ジメトキシビフェニル-4-4'-ジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメリックMDI、ナフタレントリイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 4, 4'-トリイソシアネート、3-メチルジフェニルメタン-4, 6, 4'-トリイソシアネート、4-メチルジフェニルメタン-3, 5, 2', 4', 6'-ペンタイソシアネート、フェニルイソシアナトメチルイソシアネート、フェニルイソシアナトエチルエチルイソシアネート、テトラヒドロナフチレンジイソシアネート、ヘキサヒドロベンゼンジイソシアネート、ヘキサヒドロジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、エチレングリコールジフェニルエーテルジイソシアネート、1, 3-プロピレンジフェニルエーテルジイソシアネート、ベンゾフェノンジイソシアネート、ジエチレングリコールジフェニルエーテルジイソシアネート、ジベンゾフランジイソシアネート、カルバゾールジイソシアネート、エチルカルバゾールジイソシアネート、ジクロロカルバゾールジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、

【0030】チオジエチルジイソシアネート、チオプロピルジイソシアネート、チオジヘキシルジイソシアネート、ジメチルスルフォンジイソシアネート、ジチオジメチルジイソシアネート、ジチオジエチルジイソシアネート、ジチオプロピルジイソシアネート、ジシクロヘキシルスルフィド-4, 4'-ジイソシアネート等の含硫脂族イソシアネート、ジフェニルスルフィド-2, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルフィド-4, 4'

-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジイソシアナトジベンジルチオエーテル、ビス(4-イソシアナトメチルベンゼン)スルフィド、4, 4'-メトキシベンゼンチオエチレングリコール-3, 3'-ジイソシアネート等の芳香族スルフィド系イソシアネート、ジフェニルスルフィド-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジメチルジフェニルスルフィド-5, 5'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィド-5, 5'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィド-6, 6'-ジイソシアネート、4, 4'-ジメチルジフェニルスルフィド-5, 5'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニルスルフィド-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジメトキシジフェニルスルフィド-3, 3'-ジイソシアネート等の脂肪族スルフィド系イソシアネート、

【0031】ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジイソシアネート、ベンジジンスルホン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタンスルホン-4, 4'-ジイソシアネート、4-メチルジフェニルメタンスルホン-2, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジメトキシジフェニルスルホン-3, 3'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジイソシアネートジベンジルスルホン、4, 4'-ジメチルジフェニルスルホン-3, 3'-ジイソシアネート、4, 4'-ジ-tert-ブチルジフェニルスルホン-3, 3'-ジイソシアネート、4, 4'-メトキシベンゼンエチレニスルホン-3, 3'-ジイソシアネート、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジイソシアネート等の芳香族スルホン系イソシアネート、4-メチル-3-イソシアナトベンゼンスルホニル-4'-イソシアナトフェノールエステル、4-メトキシ-3-イソシアナトベンゼンスルホニル-4'-イソシアナトフェノールエステル等のスルホン酸エステル系イソシアネート、4-メチル-4'-イソシアネート、ジベンゼンスルホニルエチレンジアミン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-メトキシベンゼンスルホニルエチレンジアミン-3, 3'-ジイソシアネート、4-メチル-3-イソシアナトベンゼンスルホニルアニリド-4-メチル-3'-イソシアネート等の芳香族スルホン酸アミド、チオフェン-2, 5-ジイソシアネート、チオフェン-2, 5-ジイソシアネート、1, 4-ジチアン-2, 5-ジイソシアネート、1, 4-ジチアン-2, 5-ジイソシアナトメチル等の含硫複素環化合物等が挙げられる。

【0032】前記イソシアネート類と反応し得る官能基を有する化合物としては、例えば、以下のものが挙げられる。ポリオール化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、

10

20

30

40

50

テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジ
 プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペン
 チルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、
 トリメチロールプロパン、ブタントリオール、1, 2-
 メチルグリコサイド、ペンタエリスリトール、ジペンタ
 エリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビト
 ール、エリスリトール、スレイトール、リビトール、ア
 ラビニトール、キシリトール、アリトール、マニト
 ール、ドルシトール、イディトール、グリコール、イノシ
 トール、ヘキサントリオール、トリグリセロール、ジグ
 リベロール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレン
 グリコール、ポリテトラエチレンエーテルグリコール、
 トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、シ
 クロブタンジオール、シクロペンタンジオール、シクロ
 ヘキサジオール、シクロヘプタンジオール、シクロオ
 クタンジオール、シクロヘキサジメタノール、ヒドロ
 キシプロピルシクロヘキサノール、ビスシクロ[4, 3,
 0]-ノナンジオール、ジシクロヘキサジオール、トリ
 シクロ[5, 3, 1, 1]ドデカンジオール、ビスシクロ
 [4, 3, 0]ノナンジメタノール、トリシクロ
 [5, 3, 1, 1]ドデカン-エタノール、ヒドロキシ
 プロピルトリシクロ[5, 3, 1, 1]ドデカノール、
 スピロ[3, 4]オクタンジオール、1, 1'-ビスシ
 クロヘキシリデンジオール、シクロヘキサントリオール、
 マルチトール、ラクチトール等の脂肪族ポリオール、
 【0033】ジヒドロキシナフタレン、トリヒドロキシ
 ナフタレン、テトレヒドロキシナフタレン、ジヒドロキ
 シベンゼン、ベンゼントリオール、ビフェニルテトラオ
 ール、ピロガオール、(ヒドロキシナフチル)ピロガロ
 ール、トリヒドロキシフェナントレン、ビスフェノール
 A、ビスフェノールF、キシリレングリコール、ジ(2-
 ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビスフェノールA-
 ビス-(2-ヒドロキシエチルエーテル)、テトラブ
 ロムビスフェノールA、テトラブROMビスフェノールA-
 ビス-(2-ヒドロキシエチルエーテル)、ビスフェ
 ノールS等の芳香族ポリオール、ジプロモノオペンチルグ
 リコール等のハロゲン化ポリオール、ポリエステルポリ
 オール、ポリカプロラクトン、ポリチオエーテルポリ
 オール、ポリアセタールポリオール、ポリカーボネートポ
 リオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリチオエ
 ーテルポリオール、ポリブタジエンポリオール、フラン
 ジメタノールの他にシュウ酸、グルタミン酸、アジピン
 酸、酢酸、フタル酸、イソフタル酸、サリチル酸、ピロ
 メリット酸等の有機酸と前記ポリオールとの縮合反応生
 成物、前記ポリオールとエチレンオキシドや、プロピレ
 ンオキシド等アルキレンオキシドとの付加反応生成物、
 アルキレンポリアミンとアルキレンオキシドとの付加反
 応生成物、2, 2-ジメチロール乳酸、2, 2-ジメチ
 ロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、
 2, 2-ジメチロール吉草酸、3, 4-ジアミノブタン

スルホン酸、3, 6-ジアミノ-2-トルエンスルホン
 酸、およびこれらのカプロラクトン変性品、

【0034】2-メルカプトエタノール、3-メルカプ
 ト-1, 2-プロパンジオール、グリセリンジ(メルカ
 プトアセテート)、1-ヒドロキシ-4-メルカプトシ
 クロヘキサノール、2, 4-ジメルカプトフェノール、2-
 メルカプトヒドロキノン、4-メルカプトフェノ
 ール、1, 3-ジメルカプト-2-プロパノール、2, 3-
 ジメルカプト-1, 3-ブタンジオール、ペンタエリ
 スリトールトリス(3-メルカプトプロピオネート)、
 ペンタエリスリトールモノ(3-メルカプトプロピオネ
 ート)、ペンタエリスリトールトリス(チオグリコレ
 ート)、ペンタエリスリトールペンタキス(3-メルカプ
 トプロピオネート)、ヒドロキシメチルトリス(メル
 カプトエチルチオメチル)メタン、1-ヒドロキシエチ
 ルチオ-3-メルカプトエチルチオベンゼン、4-ヒド
 ロキシ-4'-メルカプトジフェニルスルホン、2-
 (2-メルカプトエチルチオ)エタノール、ジヒドロキ
 シエチルスルフィドモノ(3-メルカプトプロピオネ
 ート)、ジメルカプトエタンモノ(サルチレート)、ヒド
 ロキシエチルチオメチルトリス(メルカプトエチルチ
 オ)メタン等が挙げられる。

【0035】その他、エチレンジアミン、ジエチレント
 リアミン、トリエチレントトラミン、プロピレンジアミ
 ン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、シク
 ロヘキシレンジアミン、ピペラジン、2-メチルピペラ
 ジン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシレ
 ンジアミン、 α , α' -メチレンビス(2-クロルアニ
 リン)3, 3'-ジクロル- α , α' -ビフェニルアミ
 ン、m-キシレンジアミン、イソフォロンジアミン、N-
 メチル-3, 3'-ジアミノプロピルアミン、ノルボル
 ネンジアミン等のポリアミノ化合物、ポリチオール化
 合物、セリン、リシン、ヒスチジン等の α -アミノ酸、
 更にこれら上記の活性水素化合物のハロゲン置換体も使
 用することが出来る。これらはそれぞれ単独で用いるこ
 とも、また2種類以上混合して用いても良い。これらの
 樹脂は、単独または2種類以上混合させて用いることも
 できるが、なんらこれらに限定されるものではない。

【0036】また、これらの樹脂は、その表面にイオン
 性基を含有することによって優れた水分散性を発現す
 る。このようなイオン性基としてはスルホン酸基、カル
 ボン酸基、硫酸基、リン酸基、ホスホン酸基またはホス
 フィン酸基、あるいはこれらのアルカリ金属塩基やアン
 モニウム塩基、または第1級〜第3級アミン基等を例示
 することができ、カルボン酸アルカリ金属塩基、カルボ
 ン酸アンモニウム塩基、スルホン酸アルカリ金属塩基お
 よびスルホン酸アンモニウム塩基が好ましく、特にスル
 ホン酸アルカリ金属塩基およびスルホン酸アンモニウム
 塩基が水分散安定性の点で好ましい。イオン性基の導入
 は、樹脂合成時にイオン性基を有する単量体を添加すれ

ばよい。

【0037】例えば、ポリエステル系樹脂にイオン性基としてカルボン酸アルカリ金属塩基またはカルボン酸アンモニウム塩基を導入する場合には、ポリエステルの重合末期にトリメリット酸等の多価カルボン酸を系内に導入することにより、樹脂末端にカルボキシル基を付加し、さらにこれをアンモニア、水酸化ナトリウム等にて中和することによりカルボン酸塩の基に交換する方法を用いることができる。

【0038】また、ポリエステル系樹脂微粒子にイオン性基としてスルホン酸アルカリ金属塩基またはスルホン酸アンモニウム塩基を導入する場合には、スルホン酸アルカリ金属塩基またはスルホン酸アンモニウム塩基を有するモノまたはジカルボン酸を系内に導入することにより、これらのイオン性基をポリエステル樹脂に導入することができる。塩としては、アンモニウム系イオン、Li、Na、K、Mg、Ca、Cu、Fe等が挙げられ、特に好ましいものはKまたはNaである。

【0039】本発明のインクジェット記録用インクは、①前記の重合性単量体にインクジェット記録用色素を溶解または分散させた後、乳化重合を行い、必要に応じて添加剤等を加えて均一溶解または均一分散、さらに水を加えて水分散体とし乳化を行う方法、

②重合を行い前記の樹脂を得た後、インクジェット記録用色素を直接添加し、必要に応じて添加剤等を加えて均一溶解または均一分散、さらに水を加えて水分散体とし乳化を行う方法、

③水溶性有機溶媒（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等）や通常知られている造膜助剤（例えば、テキサノール、N、N-ジメチルピロリドン等）にインクジェット記録用色素を溶解または分散させたものを、重合を行った前記の樹脂に加え、また、必要に応じて添加剤等を加えて均一溶解または均一分散、さらに水を加えて水分散体とし乳化を行い、さらに必要に応じて水溶性有機溶媒を留去する方法、

④水不溶性有機溶媒（例えば、トルエン等）にインクジェット記録用色素を溶解または分散させたものを、重合を行った前記の樹脂に加え、また、必要に応じて添加剤等を加えて均一溶解または均一分散、さらに水を加えて水分散体とし乳化を行う方法、

あるいは、⑤前記の樹脂の水系分散体を得た後、インクジェット記録用色素を加えて、高温処理を行う高温染色法等によって製造される。

【0040】なお、製造に際しては、不溶物を除去するため、メンブランフィルター等の微小孔径のフィルターで濾過することもある。乳化して得られた水系分散体中の着色樹脂微粒子は、平均粒径が0.01～1μmであることが好ましく、さらに0.05～0.8μmである

ことが特に好ましい。平均粒径が小さすぎると画像濃度の低下や耐水性の低下を引き起こす可能性があり、また、大きすぎるとインク中における分散安定性が低下して沈降物が生じ保存安定性が悪くなる問題や、ノズルの目詰まり等の問題を引き起こす可能性がある。

【0041】着色樹脂微粒子中の色素の含有量は、用途、目的、色素の種類、インク組成、インクの印字濃度、目詰まり性にもよるが、樹脂中に、1～90重量%、好ましくは5～50重量%である。インク用色素の含有量が少なく十分な記録画像を得ようとした際、多量のインクを必要とし、記録装置の印字ヘッドや記録紙に負荷がかかる。また、色素の含有量が多いと色素が樹脂粒子から析出し易くなりインク中に析出物を生じ、印字ヘッドの目詰まり等を引き起こす。

【0042】また、本発明のインクジェット記録用インクには、インクの色調を調整するために、その他の色素や、インク特性を損なわない程度に、公知の染料や顔料をエマルジョンまたは微分散状態に処理したものを添加しても差し支えない。また、インク中の着色樹脂微粒子の含有量は1～50重量%、好ましくは5～50重量%である。

【0043】本発明のインクには、必要に応じて、インクの保湿性、表面張力、粘度、乾燥速度等を調整するために、水溶性有機溶媒を含有させてもよい。水溶性有機溶媒としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、グリセリン、チオグリコール等の多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の含窒素化合物、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール等のアルコール類、グリセリン等を用いることができる。これらの水溶性有機溶媒を含有させる場合には、インク全量に対して1～30重量%含有させることが好ましい。

【0044】また、インクの保存安定性を向上させるためにインクのpHを7～10に調整することが好ましい。pH調整剤としては、NaHCO₃、Na₂B₄O₇、エタノールアミン、ジエタノールアミンおよびトリエタノールアミン等のアルカノールアミン、水酸化カリ

ウムおよび水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物等が挙げられる。さらにまた、本発明のインクには、従来使用されている種々の添加剤を必要に応じて加えることができる。例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、分散剤、分散安定剤、キレート化剤、水溶性ポリマー、マスキング剤、防かび剤、防腐剤、粘度調節剤、界面活性剤、表面張力調整剤、pH調整剤、比抵抗値調整剤、近赤外線吸収剤、浸透剤等の添加剤が挙げられる。

【0045】前記成分から構成される本発明のインクは、インクジェット記録方式のインクとして使用する以外に、筆記用具等のインクとしても使用可能であり、記録特性、保存安定性、被記録材への定着性、記録画像の鮮明性、耐光性、耐水性等に優れたものである。また、本発明で使用する色素は、有機溶剤に対する溶解性が高いため、捺染用途、印刷用途等の溶剤型インクジェットインクとしても利用可能である。

・元素分析	C %	H %	N %
計算値:	75.76	8.12	4.91
実測値:	75.62	8.15	4.89

・マスペクトル

計算値: 570

実測値: 570

色素No. 1のトルエン溶液中における極大吸収波長(λ_{\max})は518nmであり、グラム吸光係数(ϵ)は28300ml/g・cmであった。また、該化合物は溶媒溶解性が高く、室温にてトルエンに対し40%以上の溶解性を示した。

【0048】〔着色樹脂微粒子分散液(A)の製造例〕温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、ジメチルテレフタレート180部、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルエステル10部、エチレングリコール130部、トリシクロデカンジメタノール25部、テトラブトキシシタネート0.1部を装入し、180~220℃で約3時間加熱してエステル交換反応を行った。次いで、反応混合物を240℃まで加熱した後、オートクレーブ内の圧力を10mmHgまでゆっくりと下げ、1時間反応を続けた。オートクレーブ内の圧力を大気圧まで戻し、共重合ポリエステル樹脂を得た。次に、得られたポリエステル樹脂100部、メチルエチルケトン150部、テトラヒドロフラン150部、色素No. 1のアン※

評価基準:

乳化良好	:◎
僅かに浮遊物があるが実用上問題ないレベル	:○
僅かにゲル化が見られ問題となる可能性があるレベル	:△
乳化不良でインクとして問題あり	:×

(B) 画像評価: 普通紙に画像を形成させ、滲み状態を目視により判定した。

評価基準: 滲みがない	:◎
滲みはあるが画像には影響なし	:○
滲みが目立つ	:×

(C) 画像記録濃度評価: 画像記録された普通紙を、反

*【0046】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は重量部を示す。

【0047】実施例1

〔アントラキノン化合物(色素No. 1)の合成例〕1-アミノ-2-クロロ-4-ヒドロキシアントラキノン1.0部、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン10部、炭酸カリウム1.0部、および、N,N-ジ-n-オクチル-m-アミノフェノール2.0部を室温で混合した後、150℃まで加熱昇温し、温度を保ちながら5時間反応させた。冷却後、水100部に排出し、トルエンで抽出したのち、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、色素No. 1のアントラキノン化合物を得た(収率90%)。

※トラキノン化合物10部を混合した後、水600部を添加し、さらに混合した。この混合物を0.8ミクロンのメンブランフィルターで濾過し、加熱して溶剤を留去させた。冷却後、水を加えて固形分濃度を20重量%とし、着色樹脂微粒子分散液(A)を得た。分散液中に分散している微小樹脂粒子は、平均粒径0.2μmを有するマゼンタ色に着色された樹脂の微小粒子であった。

【0049】〔特性の評価〕該着色樹脂微粒子分散液(A)にグリセリンおよび水を添加し、固形分15重量%を含有する水系インクを得た。この水系インクを用い、ピエゾ方式インクジェットプリンター用インクカートリッジに充填し、同方式プリンターにより印字及び画像記録を行い、下記の項目について試験を行った。その結果を第2表に示す。なお、各試験項目の評価基準は下記の通りである。

(A) 乳化評価: エマルションインク作製時における乳化の状況を目視にて評価した。

射濃度計(マクベス社製)を用い、記録濃度(OD値)を測定し、画像記録濃度評価を行った。

27

評価基準：OD値が1.1以上：◎
 OD値が1.0～1.1未満：○
 OD値が0.8～1.0未満：△
 OD値が0.8未満：×

(D) 耐水性評価：試験の画像記録された普通紙の印字部分を、水に漬ける前と水に漬けて自然乾燥後の印字濃度（OD値）を反射濃度計で測定し、OD₁を比較して耐水性評価を行った。

OD₁ = (水に漬けて自然乾燥後のOD値) / (水に漬ける前のOD値) × 100 [%]

評価基準：OD値が90～100%：◎◎
 OD値が80～90%未満：◎
 OD値が70～80%未満：○
 OD値が50～70%未満：△
 OD値が50%未満：×

(E) 耐光性評価：キセノンフェードメーター（スガ試験機社製）を用い、照射前と100時間照射した後の印字濃度（OD値）を測定し、OD₂を比較して耐光性評価を行った。

OD₂ = (照射後のOD値) / (照射前のOD値) × 100 [%]

評価基準：OD値が90～100%：◎◎
 OD値が80～90%未満：◎
 OD値が70～80%未満：○
 OD値が50～70%未満：△
 OD値が50%未満：×

【0050】(F) インクの保存安定性評価：水系インクの初期保存安定性（40℃、1ヶ月間保存）、更に長期保存安定性（40℃、3ヶ月間保存）を評価するため、それぞれ保存した後の水系インクの状態を目視にて観察し、また上記プリンターで長時間連続記録して、目詰まりの有無を観察した。

(F-1) インクの保存後の状態

評価基準：沈殿物、浮遊物が全くなし問題なし：○
 僅かに浮遊物が見られる：△
 沈殿物、浮遊物が見られ問題あり：×

(F-2) 目詰まりの有無

評価基準：異常なし：○
 現段階では問題ないレベル：△
 異常あり：×

【0051】実施例2

温度計、攪拌機を備えたオートクレーブ中に、ジメチルテレフタレート 150部、ジメチルイソフタレート 50部、5ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルエス*

・元素分析	C %	H %	N %
計算値：	73.34	6.59	6.11
実測値：	73.29	6.63	6.15

・マススペクトル

計算値：458 実測値：458

色素No. 9のトルエン溶液中における極大吸収波長 50 (λ_{max})は517nmであり、グラム吸光係数(ε

28

*テル 5部、エチレングリコール 150部、ネオペンチルグリコール250部、テトラブトキシタネート 0.1部を装入し、180～220℃で約3時間加熱してエステル交換反応を行った。次いで、反応混合物を240℃まで加熱した後、オートクレーブ内の圧力を10mmHgまでゆっくりと下げ、1時間反応を続けた。オートクレーブ内の圧力を大気圧までもどし、共重合ポリエステル樹脂を得た。次に、得られたポリエステル樹脂 100部、メチルエチルケトン 150部、テトラヒドロフラン 150部、実施例1で用いた色素No. 1のアントラキノン化合物 10部を混合した後、水 600部を添加し、さらに混合した。この混合物を0.8ミクロンのメンブランフィルターで濾過し、加熱して溶剤を留去させた。冷却後、水を加えて固形分濃度を20重量%とし、着色樹脂微粒子分散液(B)を得た。分散液中に分散している微小樹脂粒子は平均粒径0.3μmを有するマゼンタ色に着色された樹脂の微小粒子であった。該着色樹脂微粒子分散液にグリセリンおよび水を添加し、固形分15重量%を含有する水系インクを得た。実施例1と同様にインク特性の評価を行った結果を第2表に示す。

【0052】実施例3～16

第1表(表1)記載のインクジェット記録用色素を用い、実施例1または2の方法でインクを作製し、該インク特性の評価を行い、その結果を、第2表に示した。なお、第2表中の「インク製造法」は実施例1、2のいずれかの方法を示す。

実施例17

1-アミノ-2-クロロ-4-ヒドロキシアントラキノン 1.0重量部、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン 10重量部、炭酸カリウム 1.0重量部、およびN,N-ジ-n-ブチル-m-アミノフェノール 1.0重量部を室温で混合した後、140℃まで加熱昇温し、温度を保ちながら3時間反応させた。その後、室温まで冷却し、水 90重量部に排出し、トルエンで抽出した。分液後、トルエンを減圧留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、第1表の色素No. 9のアントラキノン化合物を得た(収率90%)。

g)は30200ml/g・cmであった。また、該化合物は溶媒溶解性が高く、室温にてトルエンに対し40%以上の溶解性を示した。色素No. 9を用い、実施例1の方法でインクを作製し、該インク特性の評価を行い、その結果を、第2表に示した。

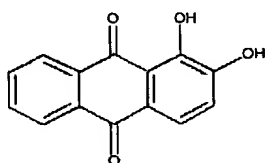
【0053】実施例18～58

第1表記載のインクジェット記録用色素を用い、実施例1または2の方法でインクを作製し、該インク特性の評価を行い、その結果を、第2表に示した。なお、第2表中の「インク製造法」は実施例1、2のいずれかの方法を示す。本発明のインクジェット記録用色素を用いた全ての水系インクは、特に耐水性に優れ、長期に渡る保存安定性に優れたものであった。また、記録画像においても良好で滲みもなく、耐光性に優れたものであった。

【0054】比較例1

実施例1において、色素として、式(5)で表されるアントラキノン化合物を用いた以外は実施例1に従い、インクを作製したところ、色素の溶解性が低いため、乳化が困難であった。該インクをフィルターに通して不溶物を除去した後、同様に特性評価を行った。その結果を第2表に示す。特に乳化評価において、乳化不良が発生するなど、本発明のインクジェット記録用色素に比べ、著しく悪かった。

【化9】



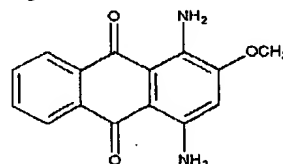
(5)

【0055】比較例2

実施例1において、色素として式(6)で表されるアン

トラキノン化合物を用いた以外は実施例1に従い、インクを作製したところ、色素の溶解性が低いため、一部不溶物が見られた。該インクをフィルターに通して不溶物を除去した後、同様に特性評価を行った。その結果を第2表に示す。特に画像記録濃度評価、耐光性評価において、本発明のインクジェット記録用色素に比べ、著しく悪かった。

【化10】

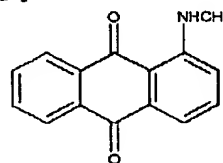


(6)

【0056】比較例3

実施例1において、色素として式(7)で表されるアントラキノン化合物を用いた以外は実施例1に従い、インクを作製したところ、色素の溶解性が低いため、一部不溶物が見られた。該インクをフィルターに通して不溶物を除去した後、同様に特性評価を行った。その結果を第2表に示す。特に画像記録濃度評価、耐光性評価において、本発明のインクジェット記録用色素に比べ、著しく悪かった。

【化11】



(7)

【0057】

【表3】

第2表

実施例	色素 No.	インク 製造法	特性評価								
			A	B	C	D	E	F-1 (一ヶ月後)	F-1 (三ヶ月後)	F-2 (一ヶ月後)	F-2 (三ヶ月後)
1	1	実施例1	◎	◎	◎	◎◎	◎◎	○	○	○	○
2	1	実施例2	◎	◎	◎	◎◎	◎◎	○	○	○	○
3	2	実施例1	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	△
4	2	実施例2	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	○	△
5	3	実施例1	◎	◎	◎	◎	○	○	×	○	×
6	3	実施例2	◎	◎	◎	○	○	○	×	○	×
7	4	実施例1	◎	◎	◎	◎	○	○	×	○	×
8	4	実施例2	◎	◎	◎	◎	○	○	×	○	×
9	6	実施例1	◎	◎	◎	◎◎	◎	○	△	○	△
10	6	実施例2	◎	◎	◎	◎◎	◎	○	△	○	×
11	6	実施例1	◎	◎	◎	◎◎	◎	○	△	○	△
12	6	実施例2	◎	◎	◎	◎◎	○	○	△	○	△
13	7	実施例1	◎	◎	◎	◎◎	◎	○	△	○	△
14	7	実施例2	◎	◎	◎	◎◎	◎	○	△	○	△
15	8	実施例1	◎	◎	◎	◎◎	◎◎	○	○	○	△
16	8	実施例2	◎	◎	◎	◎◎	◎◎	○	△	○	△
17	9	実施例1	◎	◎	◎	◎◎	◎◎	○	○	○	○
18	9	実施例2	◎	◎	◎	◎◎	◎◎	○	○	○	○
19	10	実施例1	◎	◎	◎	◎◎	◎◎	○	○	○	○
20	10	実施例2	◎	◎	◎	◎◎	◎◎	○	○	○	○
21	11	実施例1	◎	◎	◎	◎◎	◎◎	○	○	○	○
22	11	実施例2	◎	◎	◎	◎◎	◎◎	○	○	○	○
23	12	実施例1	◎	◎	◎	◎	○	○	△	○	△
24	12	実施例2	◎	◎	◎	◎	○	○	△	○	△
25	18	実施例1	◎	◎	◎	◎◎	◎◎	○	△	○	△
26	18	実施例2	◎	◎	◎	◎◎	◎◎	○	○	○	△
27	14	実施例1	◎	◎	◎	◎◎	◎◎	○	○	○	○
28	14	実施例2	◎	◎	◎	◎◎	◎◎	○	○	○	○

【0058】

* * 【表4】

第2表 (つづき)

実施例	色素 No.	インク 製造法	特性評価								
			A	B	C	D	E	F-1 (一ヶ月後)	F-1 (三ヶ月後)	F-2 (一ヶ月後)	F-2 (三ヶ月後)
29	15	実施例 1	◎	◎	◎	◎◎	◎	○	○	○	△
30	15	実施例 2	◎	◎	◎	◎◎	◎	○	△	○	△
31	16	実施例 1	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	○	×
32	16	実施例 2	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	○	△
33	17	実施例 1	◎	◎	◎	◎◎	◎◎	○	○	○	○
34	17	実施例 2	◎	◎	◎	◎◎	◎◎	○	○	○	○
35	18	実施例 1	◎	◎	◎	◎◎	◎◎	○	○	○	○
36	18	実施例 2	◎	◎	◎	◎◎	◎◎	○	○	○	○
37	19	実施例 1	○	○	○	○	△	△	×	△	×
38	20	↑	○	○	△	○	△	△	×	△	×
39	21	↑	○	○	△	○	△	△	×	△	×
40	22	↑	○	○	△	○	△	△	×	△	×
41	23	↑	○	○	○	○	○	△	×	△	×
42	24	↑	○	○	○	○	○	△	×	△	×
43	25	↑	○	○	○	○	○	△	×	△	×
44	26	↑	○	○	○	○	○	△	×	△	×
45	27	↑	○	○	△	○	△	△	×	△	×
46	28	↑	○	○	○	○	○	△	×	△	×
47	29	↑	○	○	△	○	△	△	×	△	×
48	30	↑	○	○	△	○	△	△	×	△	×
49	31	↑	○	○	△	○	△	△	×	△	×
50	32	↑	○	○	△	○	△	△	×	△	×
51	33	↑	◎	◎	◎	○	○	○	×	○	×
52	34	↑	◎	◎	◎	○	○	○	×	○	×
53	35	↑	◎	◎	◎	○	○	○	×	△	×
54	36	↑	◎	◎	○	○	○	△	×	△	×
55	37	↑	○	○	○	○	○	△	×	△	×
56	38	↑	○	○	○	○	○	△	×	△	×

【0059】

* * 【表5】

第2表 (つづき)

実施例	色素 No.	インク 製造法	特性評価								
			A	B	C	D	E	F-1 (一ヶ月後)	F-1 (三ヶ月後)	F-2 (一ヶ月後)	F-2 (三ヶ月後)
57	39	実施例 1	○	○	○	○	○	△	×	△	×
58	40	↑	○	○	○	○	○	△	×	△	×
比較例 1	-	↑	×	×	×	×	×	×	×	×	×
比較例 2	-	↑	△	△	×	△	×	×	×	×	×
比較例 3	-	↑	△	△	×	○	×	×	×	×	×

【0060】

【発明の効果】本発明に係るのマゼンタ色系色素は、特に特に耐水性に優れており、更に、耐光性、樹脂との相溶性に優れ、インクジェット記録用水系インク用に好適である。更に、これらの色素を用いて得られる本発明のインクジェット記録用水系インクは、耐光性、保存安定性に優れた性能を示す。特にインクジェット記録方式の水系インクとして使用する場合、水に不溶の該マゼンタ*

* 色系色素、水および樹脂を少なくとも主成分とし、エマルジョンを形成してなるインク組成物を用いて、高品位で滲みのない画像を形成可能となり、記録画像も耐水性に優れた特性を有する。すなわち、本発明は、高品位の画像を与えるインクジェット記録用水系インク、これに用いる耐光性、保存安定性に優れたマゼンタ色系色素およびこの色素を用いた樹脂微粒子、並びにこの微粒子を水に分散した分散体を提供することが出来る。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード (参考)

C 0 9 B 1/60

C 0 9 B 67/46

A

67/46

C 0 9 D 17/00

C 0 9 D 17/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

(72)発明者 大熊 正

千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学
株式会社内

(72)発明者 大井 龍

千葉県袖ヶ浦市長浦580番地32 三井化学
株式会社内